

IN THE UNITED STATES PATENT AND TRADEMARK OFFICE

In re Application of : KUROSAKI, Ikuya, et al

Serial No. : UNASSIGNED

Filed : 15 JULY 2003

For : FE-NI ALLOY MATERIAL FOR SHADOW MASK AND METHOD FOR
MANUFACTURING THEREOF

SUBMISSION OF PRIORITY DOCUMENT(S)

Commissioner for Patents
P.O. Box 1450
Alexandria, VA 22313-1450

Sir:

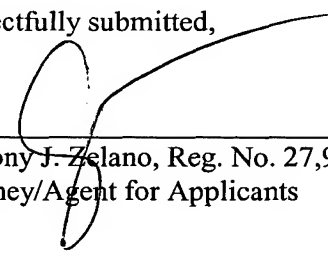
Submitted herewith is a certified copy of each of the below-identified document(s),
benefit of priority of each of which is claimed under 35 U.S.C. § 119:

COUNTRY	APPLICATION NO.	FILING DATE
JAPAN	2002-205925	7/15/2002

Acknowledgment of the receipt of the above document(s) is requested.

No fee is believed to be due in association with this filing, however, the Commissioner is
hereby authorized to charge fees under 37 C.F.R. §§ 1.16 and 1.17 which may be required to
facilitate this filing, or credit any overpayment to Deposit Account No. 13-3402.

Respectfully submitted,



Anthony J. Zelano, Reg. No. 27,969
Attorney/Agent for Applicants

MILLEN, WHITE, ZELANO
& BRANIGAN, P.C.
Arlington Courthouse Plaza 1
2200 Clarendon Blvd. Suite 1400
Arlington, Virginia 22201
Telephone: (703) 243-6333
Facsimile: (703) 243-6410

Attorney Docket No.: TAKIT-182

Date: 15 JULY 2003

日本国特許庁
JAPAN PATENT OFFICE

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office

出願年月日

Date of Application:

2002年 7月15日

出願番号

Application Number:

特願2002-205925

[ST.10/C]:

[JP2002-205925]

出願人

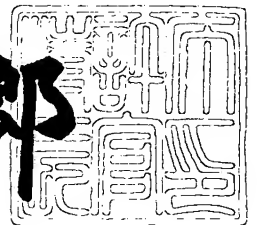
Applicant(s):

日鉱金属株式会社
株式会社日本製鋼所

2003年 7月 2日

特許庁長官
Commissioner,
Japan Patent Office

太田信一郎



出証番号 出証特2003-3052271

【書類名】 特許願

【整理番号】 H14-0302

【提出日】 平成14年 7月15日

【あて先】 特許庁長官 殿

【国際特許分類】 C22C 38/00

【発明者】

【住所又は居所】 茨城県日立市白銀町一丁目1番2号 日鉱金属株式会社
技術開発センター内

【氏名】 黒崎 郁也

【発明者】

【住所又は居所】 北海道室蘭市茶津町4番地 株式会社日本製鋼所内

【氏名】 柴田 尚

【発明者】

【住所又は居所】 北海道室蘭市茶津町4番地 株式会社日本製鋼所内

【氏名】 田中 慎二

【特許出願人】

【識別番号】 397027134

【氏名又は名称】 日鉱金属株式会社

【代表者】 大木 和雄

【特許出願人】

【識別番号】 000004215

【氏名又は名称】 株式会社日本製鋼所

【代表者】 永田 昌久

【代理人】

【識別番号】 100096884

【弁理士】

【氏名又は名称】 末成 幹生

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 053545

【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 図面 1

【物件名】 要約書 1

【包括委任状番号】 9715307

【プルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 シャドウマスク用 Fe-Ni 系合金素材及びその製造方法

【特許請求の範囲】

【請求項1】 質量%で、Ni を 34.0～38.0%、Cu を 0.05～0.45%、Mn および Cu を総量で 0.10～0.50%、Si を 0.10% 以下、S を 0.0004～0.005% 含有し、残部 Fe および不可避的不純物からなるシャドウマスク用 Fe-Ni 系合金素材において、0.05～0.3 mm の厚みの箔帯表面における直径が 0.01～3 μ m の Mn S 析出物および Cu-S 系析出物の個数の合計が 2000 個/mm² 以上であることを特徴とするシャドウマスク用 Fe-Ni 系合金素材。

【請求項2】 質量%で、Ni を 30.5～34.5%、Ni および Co を総量で 35.0～38.0%、Cu を 0.05～0.45%、Mn および Cu を総量で 0.10～0.50%、Si を 0.10% 以下、S を 0.0004～0.005% 含有し、残部 Fe および不可避的不純物からなるシャドウマスク用 Fe-Ni 系合金素材において、0.05～0.3 mm の厚みの箔帯表面における直径が 0.01～3 μ m の Mn S 析出物および Cu-S 系析出物の個数の合計が 2000 個/mm² 以上であることを特徴とするシャドウマスク用 Fe-Ni 系合金素材。

【請求項3】 Nb を 0.10～1.0 質量% 含有することを特徴とする請求項1 又は 2 に記載のシャドウマスク用 Fe-Ni 系合金素材。

【請求項4】 請求項1～3 のいずれかに記載のシャドウマスク用 Fe-Ni 系合金素材の製造方法であって、再結晶焼鈍時の材料温度を 650～1000℃ とすることを特徴とするシャドウマスク用 Fe-Ni 系合金素材の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、微細エッチングにより加工されるシャドウマスクに用いられる Fe-Ni 系合金素材に係り、エッチング加工により電子線の透過孔を穿孔したときに、均一な孔径を有する電子線透過孔が得られる Fe-Ni 系合金シャドウマス

ク用素材に関するものである。また、本発明は、熱膨張係数が小さいことにより、シャドウマスク使用時の昇温時に電子ビームのドリフトを小さく抑制することができるシャドウマスク用 Fe-Ni 系合金素材に関するものである。さらに、本発明は、強度が大きく、カラーブラウン管のフラット化に対応してシャドウマスクのフラット化に充分に耐えることができるシャドウマスク用 Fe-Ni 系合金素材に関するものである。

【 0 0 0 2 】

【従来の技術】

従来、カラーブラウン管用シャドウマスクには一般に軟鋼が使用されていた。しかしながら、ブラウン管を連続使用すると、電子線の照射によってシャドウマスクの温度が上昇し、その熱膨張によって蛍光体と電子線の照射位置が一致なくなり、色ズレを生じる。これは、カラー受像管を動作させた際、シャドウマスクの開孔を通過する電子ビームは全体の 1 / 3 以下であり、残りの電子ビームはシャドウマスクに射突するため、シャドウマスクの温度上昇が起こることによる。

【 0 0 0 3 】

そこで、近年、カラーブラウン管用のシャドウマスクの分野では、色ズレ防止の観点から低熱膨張係数の「36合金」若しくは「アンバー合金」と呼ばれる Fe-Ni 系合金が使用されている。また Fe-Ni 系合金において、さらに熱膨張係数を低減するために、Ni の一部を Co に置き換えた合金も使用されている。

【 0 0 0 4 】

Fe-Ni 系合金シャドウマスク用素材の製造方法として、所定の Fe-Ni 系合金を例えば VIM 炉での真空溶解もしくは LF での炉外精錬による溶製後、インゴットに鑄造し、鍛造後、熱間圧延し、スラブの表面の酸化スケールを除去し、冷間圧延と焼鈍（再結晶焼鈍）を繰り返し、最終の再結晶焼鈍後、厚さ 0.3 mm 以下の所定のシート厚みまで仕上げる最終冷間圧延が施される。その後、スリットして所定板幅としてシャドウマスク用素材を得る。シャドウマスク用素材は、脱脂後、フォトレジストを両面に塗付し、パターンを焼き付けて現像後、

エッチング液にて穿孔加工され、個々に切断されてフラットマスクとなる。フラットマスクは、非酸化性雰囲気中で焼鈍されてプレス加工性を付与された後、プレスによりマスク形態に球面形成される。そして、球面成形されたマスクは、脱脂後、水蒸気又は燃焼ガス雰囲気中で黒化处理を施されて表面に黒化酸化膜が形成され、こうしてシャドウマスクが作製される。

【0005】

上記のようなシャドウマスクでは、一般に、塩化第2鉄水溶液を使用する周知のエッチング加工により電子線の透過孔が形成される。エッチング加工は、フォトリソグラフィ技術を適用し、合金帯の片側表面に例えば直径 $80\mu\text{m}$ の真円状開口部を多数有し、もう一方の表面の相対する位置に例えば直径 $180\mu\text{m}$ の真円状開口部を有するレジストマスクを形成した後に、塩化第2鉄水溶液をスプレーすることにより行われる。

【0006】

このエッチング加工により、微小な孔が緻密に整列したシャドウマスクが得られるが、エッチング条件の局所的なばらつき等に起因して、孔の直径にばらつきが生じる。このばらつきが大きくなると、シャドウマスクをブラウン管に組み込んだときに色ズレが生じ、製品として不適合になる。従来より、この孔径のばらつきがシャドウマスクをエッチング加工する際の歩留りを低下させ、コスト増大の要因となっていた。

【0007】

エッチング加工穿孔性の改善に関しては、過去、種々の検討がなされており、材料面では、例えば、特開平05-311357号では、圧延面への $\{100\}$ 面の集合度を35%未満とすることにより結晶方位をランダムとすることを提案している。また、特開平05-311358号では、圧延平行断面の単位面積あたりの介在物圧延方向総長さを規制することを提案している。また、特開平7-207415号では、Mn、S含有量を規制し、さらにSi、C含有量を規制し、加えて酸化物系介在物の断面清浄度を規制することによりエッチング加工穿孔性を改善することを提案している。これらは、全体的な集合組織の規制および介在物の規制に関する技術である。

【0008】

【発明が解決しようとする課題】

しかしながら、本発明者等の検討の結果、上記のような技術では対処することができない部分的に生じるエッチング不良が発生することが判明している。このエッチング不良は、孔の周囲において局所的にエッチングが過剰進行したもので、その結果として電子線透過孔の孔径のばらつきとなる。このようなエッチング不良が発生すると、エッチングにより電子線透過孔を形成した後のシャドウマスク用素材を透かして観察したときに、孔の径が目標値より大きくなっているため、その孔の近傍が明るく光って見える現象が生じる。

【0009】

したがって、本発明は、エッチングにより電子線透過孔を形成する際に、局所的なエッチング不良であるエッチング穿孔部の孔径のばらつきを小さく抑制することができる Fe-Ni 系合金素材および製造方法を提供することを目的としている。また、本発明は、熱膨張係数が小さく、シャドウマスク使用時の昇温時に電子ビームのドリフトを小さく抑制することができ、さらに、強度が大きく、カラーブラウン管のフラット化に対応してシャドウマスクのフラット化に充分に耐えることができるシャドウマスク用 Fe-Ni 系合金素材を提供することを目的としている。

【0010】

【課題を解決するための手段】

本発明者等は、上記の課題を達成すべく、従来にない全く新しい観点から局所的なエッチング不良の発生する原因について鋭意研究を行った。その結果、Fe-Ni 系合金素材においてエッチングにより電子線透過孔を形成する際に、素材中に存在する微細な析出物および介在物が大きく影響を与えていることを見い出した。すなわち、微細な析出物および介在物が素材全体に多く存在する Fe-Ni 系合金素材では、こうした局所的なエッチング不良であるエッチング穿孔部の孔径ばらつきが抑制されることを見出した。析出物、介在物はエッチング時に腐食の起点となり該析出物、介在物が微細に均一に分布していれば、エッチングの起点が均一に分散し、エッチング穿孔部の孔径のばらつきが小さくなる。

【0011】

本発明のシャドウマスク用Fe-Ni系合金素材は、上記知見に基づいてなされたもので、質量%で、Niを34.0～38.0%、Cuを0.05～0.45%、MnおよびCuを総量で0.10～0.50%、Siを0.10%以下、Sを0.0004～0.005%含有し、残部Feおよび不可避的不純物からなるシャドウマスク用Fe-Ni系合金素材において、0.05～0.3mmの厚みの箔帯表面における直径が0.01～3 μ mのMnS析出物およびCu-S系析出物の個数の合計が2000個/mm²以上であることを特徴としている。

【0012】

以下、上記数値限定の根拠を本発明の作用とともに説明する。なお、以下の説明において「%」は「質量%」を意味するものとする。

Ni : 34.0～38.0%

Niの含有量が34.0%未満または38.0%を越えると、熱膨張係数が大きくなり、シャドウマスクとして使用することができない。よって、Niの含有量は34.0～38.0%とした。

【0013】

Mn+Cu : 0.1～0.5%

CuおよびMnは、Sとの化合物であるMnS析出物、Cu-S系析出物を生成することにより、エッチング性を改善する。この場合において、Mnは脱酸剤として添加され、また、熱間圧延性を阻害するSとともにMnSを形成することにより、Sを無害化するのに有効である。さらにFe-Ni系合金中に微細に析出したMnSはエッチングの起点となり、その起点が多数析出することは、均一なエッチング性を保つために有効である。MnとCuはエッチング性改善のために添加するが、その添加量が多いと熱膨張係数が大きくなるため、合計の添加量を規定しなければならない。すなわち、MnおよびCuの総量の含有量が0.10%未満の場合はエッチング性改善の効果が不十分であり、0.50%を超えた場合は熱膨張係数が大きくなる。よって、MnおよびCuの含有量は、総量で0.10～0.50%とした。

【0014】

Cu : 0.05 ~ 0.45 %

Cuは、上述のようにMnと同様に合金中にSとの化合物を析出させることにより、エッチング性を改善する作用があり、Mnに比べて熱膨張係数を増大させる作用が少ないため、積極的に添加する。その含有量が0.05%未満では、エッチング性改善の効果がなく、0.45%を超えると磁気特性が劣化する。よって、Cuの含有量は0.05~0.45%とした。

【0015】

Si : 0.1%以下

SiはMnと同様に脱酸剤として添加される元素である。しかしながら、Siの含有量が0.10%を超えると、エッチング性が悪くなるため上限を0.10%とした。

【0016】

S : 0.0004 ~ 0.005 %

Sはエッチング性を向上させるMnS析出物およびCu-S系析出物を析出させるが、その含有量が0.0004%未満ではその効果が不十分であり、0.005%を超えると熱間加工性を悪化させる。よって、Sの含有量は0.0004~0.005%とした。

【0017】

MnS析出物, Cu-S系析出物

MnS析出物およびCu-S系析出物が分散することにより、フォトリジストマスクの開口部の輪郭上またはその近傍に存在するMnS析出物およびCu-S系析出物がエッチングの起点となり、真円に近い形状の孔がエッチングされる。したがって、局所的なエッチング不良であるエッチング穿孔部の孔径ばらつきが抑制される。そのような効果を得るためには、MnS析出物およびCu-S系析出物は所定以上の頻度で上記のような適所に存在する必要があり、そのために、それら析出物の個数の合計を2000個/mm²以上とした。

【0018】

また、MnS析出物およびCu-S系析出物の直径（差渡し最大外径）が0.01μm未満では、エッチングの起点とならず、また、直径が3μmを超えると

、エッチング穿孔部の輪郭に欠損が生じて孔径の均一性が損なわれる。よって、上記析出物の箔帯表面における直径を $0.01 \sim 3 \mu\text{m}$ とした。

【0019】

以上のように、本発明では、 MnS 析出物および Cu-S 系析出物を所定の条件で分散させているため、エッチング穿孔部の孔径の均一性に優れ、エッチング性を大幅に向上させることができる。また、 Cu を $0.05 \sim 0.45\%$ 含有することにより、 Mn の含有量を低減して熱膨張係数を小さくすることができる。なお、 Cu-S 系析出物については、化合物を回折パターンで同定した結果 CuS 、 Cu_2S 等、複数の化合物が存在したため、これらを総称して Cu-S 系と表記している。

【0020】

ここで、素材中の MnS 、 Cu-S 系介在物の観察は、透過電顕により、以下の方法で行なうことができる。

- ①試料表面を低電位で電解研磨する。電解研磨はいわゆる SPEED 法と呼ばれる有機溶媒（ 10% アセチルアセトン－ 1% テトラメチルアンモニウムクロライド－メチルアルコール）中において、 $+100\text{mV vs SCE}$ の電位で $2.5\text{クーロン}/\text{cm}^2$ 通電し、試料表面を溶解する。この電解研磨により Fe-Ni 母地のみが溶解し、溶け残った介在物が研磨面から突出した状態になる。
- ②アセチルセルロースを電解研磨面に塗布して剥離することにより、研磨面から突出した介在物がアセチルセルロースに付着する。
- ③アセチルセルロースの介在物付着面にカーボン蒸着した後、酢酸メチルに浸漬してアセチルセルロースを溶解する。
- ④介在物を含んだカーボン薄膜について、透過電顕を用いて介在物の形態を観察すると共に、 EDS と電子線回折で介在物の組成を同定する。

【0021】

また、本発明においては、最終冷間圧延後に電子線透過孔の穿孔のためのエッチングに供される材料を総称してシャドウマスク用素材という。また、フラットマスクを含め、電子線透過孔を形成したプレス成形前の素材も電子線透過孔を形成したシャドウマスク用素材として包括される。

【0022】

その他の特徴

ここで、本発明では、Niの一部をCoで置き換えることができ、これにより熱膨張係数をさらに低減することができる。本発明はそのような態様も含むものであり、質量%で、Niを30.5～34.5%、NiおよびCoを総量で35.0～38.0%、Cuを0.05～0.45%、MnおよびCuを総量で0.10～0.50%、Siを0.10%以下、Sを0.0004～0.005%含有し、残部Feおよび不可避的不純物からなるシャドウマスク用Fe-Ni系合金素材において、0.05～0.3mmの厚みの箔帯表面における直径が0.01～3 μ mのMnS析出物およびCu-S系析出物の個数の合計が2000個/mm²以上であることを特徴としている。

【0023】

上記のようにNiおよびCoの総量の含有量を規定したのは、Coは熱膨張係数を小さくし、その効果はNiとの合計含有量で表すことができるが、含有量が上記範囲から逸脱すると熱膨張係数が大きくなり、Co添加による熱膨張係数の低下の効果が得られないためである。この場合において、3～6%のCoを添加し、NiおよびCoの総量を35～37%とすることにより、より低い熱膨張係数を有する合金が得られる。

【0024】

他の元素

本発明では、シャドウマスクの強度を高めるためにNbを添加することができる。この場合、Nbの含有量が0.10%未満では強度の向上が認められず、1.0%を超えると強度が過剰に上昇し、プレス成形が困難になる。したがって、Nbの添加量は0.10～1.0%が望ましい。なお、Nbに加えて、Ti、Hf、Taをさらに添加することも有効であり、Nbと同様の効果が得られる。

【0025】

また、Cは炭化物を形成し、エッチング性を劣化させるため0.01%以下、Pは過剰に含まれるとエッチング性が劣化するため0.01%以下、Alは酸化物、窒化物を形成し、エッチング性を阻害するため0.03%以下に制限するこ

とが望ましい。

【 0 0 2 6 】

微細な析出物（介在物も含まれ）を素材全体に多数存在させるためには、上記のような特定の元素を添加した上で、さらに溶解鑄造から箔帯となる製品までの加工において、適正な条件で熱処理および加工を実施する必要がある。本発明者等は、種々の元素の組み合わせによる素材中の微細な析出物および介在物、並びに種々の熱処理、加工条件について鋭意調査した結果、Mn、CuおよびSを適正な含有量で添加し、さらにFe-Ni系合金スラブを熱間圧延した後、冷間圧延と再結晶焼鈍を繰り返し、最後に冷間圧延で所定の厚みに仕上げるプロセスにおいて、材料の熱履歴、特に再結晶焼鈍における加熱条件を適正化することで、製品中に多数の微細なMnS析出物およびCu-S系析出物を生成できることを見い出した。

【 0 0 2 7 】

すなわち、本発明は、上記のようなシャドウマスク用Fe-Ni系合金素材の製造方法であって、再結晶焼鈍時の材料温度を650～1000℃とすることを特徴としている。

【 0 0 2 8 】

シャドウマスクに使用されるFe-Ni系合金素材は、通常、0.05～0.30mmの厚さであり、熱間圧延後の厚さ2～6mmの板に対して冷間圧延と再結晶焼鈍を繰り返し、最終の冷間圧延により製品厚さに仕上げられる。この場合、本発明におけるMnS、Cu-S系析出物を微細に析出させるには、再結晶焼鈍を適正化する必要がある。

【 0 0 2 9 】

この再結晶焼鈍は、650～1000℃にて行う。Fe-Ni系合金中の固溶Mnと固溶Sの溶解度積（ $[\%Mn] \times [\%S]$ ）、および固溶Cuと固溶Sの溶解度積（ $[\%Cu] \times [\%S]$ ）は、1000～1200℃の温度範囲で急激に変化する。すなわち、1200℃以上の高温側ではFe-Ni系合金中にMnS、Cu-S系析出物が容易に固溶するが、1000℃以下の低温側ではMnS、Cu-S系析出物が多く析出する。図1は、このことの根拠となるデータであ

り、熱処理温度が1000℃以下のときにピット密度が2000個/mm²以上となることを示している。したがって、再結晶焼鈍温度が1000℃を超えると、MnS、Cu-S系析出物の固溶が進んでエッチング性が損なわれる。なお、ピットは、希塩酸、希硫酸等の酸性溶液中に試料を浸漬し、活性溶解領域の電位で数秒～数十秒アノード溶解した後析出物や介在物を孔食（ピット）として現出したものであり、したがって、析出物および介在物の粒子は、ピット密度（個/mm²）によって存在頻度を評価することができる。

【0030】

一方、再結晶焼鈍温度が650℃未満では、材料を所定の結晶粒度に調整するために長時間を要するか、あるいは再結晶が十分に進行しない。再結晶焼鈍は、連続焼鈍ラインを用いて高温・短時間の条件で行う場合と、バッチ式焼鈍炉を用いて低温・長時間で行う場合の二通りがある。何れの場合でも、材料の表面酸化を防止するため、加熱炉内部を水素ガスまたは水素を含有する還元性ガスまたはAr等の不活性ガスで満たす必要がある。また、焼鈍後の再結晶粒の大きさを一定の範囲、例えば結晶粒の平均粒径が5～30μmとなるように調整する必要がある。ここで、再結晶粒の平均粒径とは、圧延方向に平行な断面において、日本工業規格JIS H 0501に記載された切断法を準用して測定した結晶粒径である。

【0031】

なお、再結晶焼鈍では、全ての焼鈍において650～1000℃にて行えば、MnS、及びCu-S系析出物量が多くなって望ましいが、最終の再結晶焼鈍のみ650～1000℃の範囲にて行っても多くの析出物を得ることができる。

【0032】

Fe-Ni系合金中にさらに微細な析出物を導入するためには、熱間圧延における熱履歴を適正化することも可能である。Fe-Ni系合金の熱間圧延は通常950～1250℃で行われるが、この温度範囲において、Mn、Cu-S系析出物の多くは固溶する。そこで、熱間圧延終了後の板を除冷し、冷却過程においてMnS及びCu-S系の析出物を析出させることが可能である。また、再結晶を伴わない焼鈍、例えば時効処理、歪取焼鈍を実施することはMnS及びCu-

S系析出物の析出を促進、増大させるために有力な方法である。

【0033】

さらに、最終の冷間圧延の加工度は10～40%とするのが望ましい。加工度が10%未満では、プレス加工直前のプレス成形性を付与するための焼鈍において、均一な再結晶組織に成長せず未再結晶組織が残存する。また、加工度が40%を超えると、圧延集合組織が極度に発達し、エッチング速度が低下するためである。

【0034】

【実施例】

以下、本発明の具体的な実施例を示して本発明をさらに詳細に説明する。

Ni: 31.9～36.5%、Co: 0.01～5.2%、Mn: 0.03～0.42%、Cu: 0.01～0.45%、Si: 450～680ppm、S: 3～53ppm、Nb: 0.01未満～1.12%の範囲に調整したインゴットをVIMにて鑄造し、次にこれらのインゴットを熱間鍛造後、熱間圧延した。ついで、表面の酸化スケール除去後、冷間圧延と再結晶焼鈍を繰り返し、最終圧延を施し0.2mm厚さの合金帯を製造した。

【0035】

なお、熱間圧延は1100℃に加熱後4mmまで圧延し、冷却過程における900℃から700℃までの平均冷却速度を0.5℃/秒以下とした。最終の再結晶焼鈍は550～1100℃にて1～10分間行い、平均結晶粒度を5～30μmに調整した。また、最終以外の再結晶焼鈍は950℃にて行った。なお、以上の焼鈍は、25% H_2-N_2 の還元性雰囲気にて行った。また、冷間圧延は最終の冷間圧延の加工度を25%とした。ここで冷間圧延の加工とは、冷間圧延前の厚さを t_0 、冷間圧延後の厚さを t とし、 $(t_0 - t) / t_0 \times 100$ (%)で算出される。

【0036】

以上のように調製した箔帯を、有機溶媒（10%アセチルアセトン－1%テトラメチルアンモニウムクロライド－メチルアルコール）中において、+100mV vs SCEの電位で2.5クーロン/ cm^2 通電して試料表面を溶解し、既

述の方法で大きさ0.01～3 μm の介在物の存在密度を調べた。

【0037】

上記の工程にて製造した合金帯に周知のフォトリソグラフィ技術を適用し、合金帯の片側表面に直径80 μm の真円状開口部を多数有し、もう一方の表面の相対する位置に直径180 μm の真円状開口部を有するレジストマスクを形成した後に、塩化第2鉄水溶液をスプレーしてエッチング穿孔し、14インチのマスク素材を100枚作成した。100枚のマスク用素材中不良マスク数が0枚のマスク用素材を1ランク、不良マスク数が1～5枚のマスク用素材を2ランク、不良マスク数が6～10枚のマスク用素材を3ランク、不良マスク数11枚以上を4ランクとした。ここで、1～3ランクのマスク用素材を良品、4ランクのマスク用素材を不良品とした。上記合金帯の化学組成を表1に、再結晶焼鈍温度、エッチング前に測定した熱膨張係数、析出物個数、および最終圧延後に実際のシャドウマスクを想定した再結晶焼鈍を実施した後に測定した0.2%耐力を表2に示した。

【0038】

【表 1】

	試料No.	Ni(%)	Co(%)	Mn(%)	Nb(%)	Cu(%)	S(ppm)	Si(ppm)	Al(ppm)	O(ppm)	C(ppm)
本 発 明	1	36.5	<0.01	0.14	<0.01	0.31	15	580	200	45	30
	2	32.1	4.9	0.26	<0.01	0.1	30	620	240	35	25
	3	32.7	3.1	0.07	<0.01	0.05	4	510	210	45	35
	4	32.1	4.8	0.12	0.29	0.1	6	600	210	45	25
	5	31.9	5.2	0.25	0.32	0.05	18	680	190	40	40
	6	32.1	4.8	0.03	<0.01	0.45	15	450	210	50	35
	7	32.1	4.8	0.03	<0.01	0.45	15	450	210	50	35
比 較 例	8	32.1	4.9	0.26	<0.01	0.1	30	620	240	35	25
	9	32.2	5.1	0.03	<0.01	0.05	18	590	160	45	40
	10	36	0.02	0.25	<0.01	0.1	3	550	210	50	30
	11	35.8	0.02	0.42	<0.01	0.13	5	510	190	50	35
	12	35.5	5.2	0.06	<0.01	0.03	14	580	240	50	25
	13	31.9	5.2	0.03	1.12	0.01	18	490	190	50	30
	14	35.5	4.9	0.08	<0.01	0.03	53	540	210	45	35
	15	32.1	4.8	0.03	<0.01	0.45	15	450	210	50	35

【0039】

【表 2】

	試料No.	熱膨張 α_{30-100} $\times 10^{-6}/^{\circ}\text{C}$	0.2%耐力 MPa	析出物個数 個/mm ²	再結晶焼鈍材料温度 °C	エッチング不良発生頻度
本 発 明	1	0.7	260	16000	850	1ランク(良品)
	2	0.4	290	18000	850	1ランク(良品)
	3	0.5	300	6400	850	2ランク(良品)
	4	0.5	330	11000	850	1ランク(良品)
	5	0.7	340	2300	1000	3ランク(良品)
	6	0.3	290	14000	850	1ランク(良品)
	7	0.4	290	21000	600	1ランク(良品)
比 較 例	8	0.7	290	880	1100	4ランク(不良品)
	9	0.3	280	340	850	4ランク(不良品)
	10	1.1	270	1700	850	4ランク(不良品)
	11 ^{*1}	1.4	270	18000	850	1ランク(良品)
	12	1.2	300	670	850	4ランク(不良品)
	13	0.5	360	480	850	4ランク(不良品)
	14 ^{*2}	—	—	—	—	—
	15 ^{*3}	—	—	—	550	—

*1 熱膨張が高いため不良品

*2 熱間圧延時に材料が割れ、評価不可

*3 再結晶が十分に進まなかったために、評価不可

【0040】

表1から判るように、試料No. 1～7では、成分組成、析出物個数が本発明の範囲であるため、エッチング不良発生頻度が低い「良品」となった。一方、試料No. 8～15では、組成成分、あるいは析出物個数が本発明の範囲外であるため、エッチング不良発生頻度が高い「不良品」となった。試料No. 8では、化学成分は試料No. 2と同じであるが、再結晶焼鈍温度が本発明の上限を超えた1100℃となっている。これにより、析出物が再固溶して減少し、エッチング不良発生頻度が高くなった。

【0041】

試料No. 9では、Cu含有量は本発明の下限值0.05%となっているが、MnおよびCuの総量が本発明の下限值（0.10%）を下回っている。このため、エッチング性改善に効果のあるMnS、Cu-S系の析出物数が2000個/mm²未満となり、エッチング不良発生頻度が高くなった。

【0042】

試料No. 10では、S含有量が3ppmであり、本発明の下限值（4ppm）を下回っている。このため、エッチング性改善に効果のあるMnS、Cu-S系の析出物数が2000個/mm²未満となり、エッチング不良発生頻度が高くなった。

【0043】

試料No. 11では、MnおよびCuの総量が本発明の上限値（0.50%）を超えているため、エッチング性に関しては問題は無いものの熱膨張係数が本発明の試料と比較して高くなった。また、試料No. 12では、Cuの含有量が本発明の下限值（0.05%）を下回り、さらに、MnおよびCuの総量が本発明の下限值（0.10%）を下回っている。これにより、エッチング性改善に効果のあるMnS、Cu-S系の析出物数が2000個/mm²未満となり、エッチング不良発生頻度が高くなった。さらにNiおよびCoの総量が本発明の上限値（38.5%）を超えているため、熱膨張係数が本発明の試料と比較して高くなった。

【0044】

試料No. 13では、MnおよびCuの総量が本発明の下限值（0.10%）を下回っている。このため、エッチング性改善に効果のあるMnS、Cu-S系の析出物数が2000個/mm²未満となり、エッチング不良発生頻度が高くなった。さらに、Nb等の元素の合計量が本発明の上限（1.0%）を超えており、0.2%耐力が本発明の試料と比較して高く、プレス加工が困難である。

【0045】

試料No. 14では、S含有量が本発明の上限値50ppmを超えている。このため、熱間加工性が悪化し、試料調整における熱間圧延時に割れが生じ、その

後の加工が出来なくなったため、特性評価には到らなかった。また、試料N o. 1 5 では、化学成分が試料N o. 6、7と同じであるが、再結晶焼鈍温度が本発明の下限（6 5 0℃）を下回る5 5 0℃となっている。このため、長時間加熱した場合でも、再結晶焼鈍時に規定の平均結晶粒度である5 μm 以上となることが無かったため、今回評価の対象とはならなかった。

【0 0 4 6】

【発明の効果】

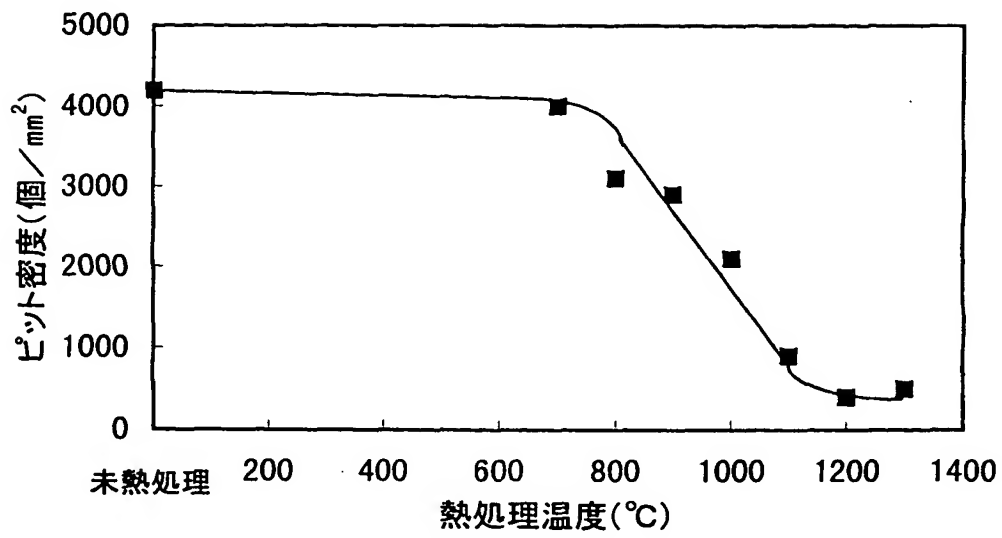
以上説明したように本発明によれば、エッチングにより電子線透過孔を形成する際に、局所的なエッチング不良であるエッチング穿孔部の孔径のばらつきを小さく抑制することができ、また、本発明は、熱膨張係数が小さく、シャドウマスク使用時の昇温時に電子ビームのドリフトを小さく抑制することができ、さらに、強度が大きく、カラーブラウン管のフラット化に対応してシャドウマスクのフラット化に充分に耐えることができる等の効果が得られる。

【図面の簡単な説明】

【図 1】 本発明試料N o. 6 の熱処理温度とピット密度との関係を示すグラフである。

【書類名】 図面

【図 1】



【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 エッチングにより電子線透過孔を形成する際に局所的なエッチング不良であるエッチング穿孔部の孔径のばらつきを抑制することができるシャドウマスク用 Fe-Ni 系合金素材を提供する。

【解決手段】 質量%で、Ni を 34.0～38.0%、Cu を 0.05～0.45%、Mn および Cu を総量で 0.10～0.50%、Si を 0.10% 以下、S を 0.0004～0.005% 含有し、残部 Fe および不可避的不純物からなるシャドウマスク用 Fe-Ni 系合金素材である。0.05～0.3mm の厚みの箔帯表面における直径が 0.01～3 μm の MnS 析出物および Cu-S 系析出物の個数の合計を 2000 個/ mm^2 以上とした。

【選択図】 無し

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号 [3 9 7 0 2 7 1 3 4]

1. 変更年月日 1 9 9 7 年 5 月 2 8 日

[変更理由] 新規登録

住 所 東京都港区虎ノ門二丁目 1 0 番 1 号

氏 名 日鉱金属株式会社

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号 [000004215]

1. 変更年月日	1990年 9月 3日
[変更理由]	新規登録
住 所	東京都千代田区有楽町1丁目1番2号
氏 名	株式会社日本製鋼所